

唐古拉特白刺和西伯利亚白刺叶挥发性成分研究

王金梅, 康文艺*

河南大学中药研究所, 开封 475004

摘要: 利用固相微萃取技术提取唐古拉特白刺和西伯利亚白刺叶的挥发性成分, 采用气相色谱-质谱联用结合保留指数法鉴定了其成分。分别从唐古拉特白刺叶和西伯利亚白刺叶中的挥发油中鉴定出 40、33 个化合物, 二者共有成分 27 个。对比二者的挥发性成分, 发现唐古拉特白刺叶烃类化合物(25.54%), 远高于西伯利亚白刺叶(12.00%), 并且以二十一烷为转折点, 在此之前, 各烃类化合物的在唐古拉特白刺叶中的含量均高于西伯利亚白刺叶, 在此之后, 烃类化合物在前者中的含量低于后者; 乙酸仅存在于西伯利亚白刺叶中, 且含量高达 20.00%, 二氢猕猴桃内酯为二者叶中的主要赋香成分。

关键词: 唐古拉特白刺; 西伯利亚白刺; 挥发性成分

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

Volatiles from the Leaves of *Nitraria tangutorum* and *Nitraria sibirica*

WANG Jin-mei, KANG Wen-yi*

Institute of Chinese Materia Medica, Henan University, Kaifeng 475004, China

Abstract: The chemical constituents of the volatile oil from the leaves of *Nitraria tangutorum* and *N. sibirica* were extracted by solid-phase microextraction technique, and identified by GC-MS combined with Kovats retention index. Forty and thirty-three compounds were identified from the leaves of *N. tangutorum* and *N. sibirica* respectively, and twenty-seven were mutual. The content of hydrocarbons in *N. tangutorum* (25.54%) was higher than that of *N. sibirica* (12.00%). As the turning point, the content of hydrocarbons compounds which retention times were earlier than heneicosane in *N. tangutorum* was higher than that of *N. sibirica*. And acetic acid (20.00%) was only detected in *N. sibirica*. The main fragrance components in *N. tangutorum* and *N. sibirica* was 5,6,7,7a-tetrahydro-4,4,7a-trimethyl-2(4H)-benzofuranone.

Key words: *Nitraria tangutorum*; *N. sibirica*; volatile oil

蒺藜科白刺属植物是一个古老的小属, 旱生或超旱生灌木、小灌木, 全世界已发现 12 种, 我国有 8 种, 主要分布在青海、新疆、甘肃、宁夏、内蒙古等地, 资源十分丰富。其中, 唐古拉特白刺(*Nitraria tangutorum*) 和西伯利亚白刺(*N. sibirica*) 是西部蒙、藏、维等少数民族的传统药材, 用于多种疾病的治疗, 经常在中、藏药复方中出现^[1,2]。现代药理学研究表明, 白刺果实提取物具有降血脂、抗氧化、降血糖的作用, 其所含黄酮类和生物碱类化合物是其重要活性成分^[3,4]。

我们课题组于 2008 年 7 月对内蒙古额济纳旗地区植物进行考察, 并采集了部分当地旱生植物, 对

该地区植物的药用价值进行系统研究中, 采用顶空固相微萃取和质谱联用技术分析唐古拉特白刺和西伯利亚白刺叶的挥发性成分, 从植物化学组成的角度探索两种植物之间的关系。

1 仪器与材料

6890 N/5975 GC-MS 联用仪(美国 Agilent 公司), 手动固相微萃取(SPME)进样器和 65 μm PDMS-DVB 萃取头(美国 Supelco 公司), $\text{C}_6\text{-C}_{26}$ 正构烷烃(Alfa Aesar)。

西伯利亚白刺和唐古拉特白刺于 2008 年 7 月采集于内蒙古自治区额济纳旗地区, 由河南大学天然药物研究所李昌勤副教授鉴定为蒺藜科 *N. sibirica* Pall 和 *N. tangutorum* Bobr, 标本存于河南大学中药研究所。

收稿日期: 2009-04-21 接受日期: 2009-09-15

基金项目: 河南省教育厅基础科学研究计划(2008A360002); 河南省教育厅青年骨干教师资助计划(2008-755)

* 通讯作者 Tel: 86-378-3880680; E-mail: kangweny@ hotmail. com

2 方法及条件

2.1 挥发油的提取

取阴干唐古拉特白刺、西伯利亚白刺叶各 0.7 g, 经粉碎, 置于 5 mL 专用采样瓶中, 插入装有 65 μm PDMS/DVB 纤维头的手动进样器, 于 80 $^{\circ}\text{C}$ 下顶空取样 30 min 后取出, 立即插入色谱仪进样口(温度 250 $^{\circ}\text{C}$) 中, 脱附 1.0 min。

2.2 GC-MS 分析条件

色谱条件: DB-5 MS 石英弹性毛细管柱(30.0 m $\times$ 250 μm $\times$ 0.25 μm); 载气为高纯氦气(99.999%), 流速为 1.0 mL/min; 进样口温度为 250 $^{\circ}\text{C}$; 色谱柱初始温度 50 $^{\circ}\text{C}$ (保持 1.0 min), 以 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 120 $^{\circ}\text{C}$ (保持 2 min), 最后以 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 210 $^{\circ}\text{C}$ (保持 10 min); 不分流进样。

质谱条件: 电离方式: EI 源, 电离电压 70 eV; 离子源温度为 230 $^{\circ}\text{C}$; 四级杆温度 150 $^{\circ}\text{C}$; 传输线温度

280 $^{\circ}\text{C}$; 电子倍增器电压 1648 V; 质量扫描范围为 30 ~ 440 amu。谱图检索: 采用 Rtlpest3. L 和 Nist05. L 谱库进行检索。

2.3 保留指数测定

按照文献方法^[5-7], 以色谱纯正构烷烃样品($\text{C}_6 \sim \text{C}_{26}$) 为参比计算各组分的保留指数 KI。

3 结果与讨论

3.1 结果

按上述实验条件进行实验, 经质谱计算机数据系统检索(Rtlpest3. L 和 Nist05. L), 核对标准质谱图, 查对有关质谱资料, 确定出两种白刺叶的挥发性成分共 46 种成分, 用峰面积归一化法确定了各化学成分的相对百分含量。各组分按化合物类型分类, 同类化合物按照从气相色谱 DB-5 MS 柱中流出的顺序排序, 结果见表 1。

表 1 唐古拉特白刺、西伯利亚白刺叶的挥发性成分

Table 1 The volatiles from the leaves of *N. tangutorum* and *N. sibirica*

No.	成分 Compound	t_R (min)	<i>N. tangutorum</i>	<i>N. sibirica</i>	KI
1	acetic acid 乙酸	1.77	—	20.52	—
2	(<i>Z</i>)-3-hexen-1-ol (<i>Z</i>)-3-己烯-1-醇	3.49	0.95	0.82	847
3	(<i>S</i>)-3,4-dimethylpentanol (<i>S</i>)-3,4-二甲基戊醇	3.71	—	0.99	862
4	benzaldehyde 苯甲醛	5.71	3.95	1.53	957
5	6-methyl-5-hepten-2-one 6-甲基-5-庚烯-2-酮	6.44	3.22	—	986
6	benzyl alcohol 苯甲醇	8.07	2.10	0.96	1035
7	benzeneacetaldehyde 苯乙醛	8.33	0.76	0.75	1042
8	benzoic acid, methyl ester 安息香酸甲酯	10.20	0.85	1.35	1092
9	6-methyl-3,5-heptadiene-2-one 6-甲基-3,5-庚二烯-2-酮	10.67	1.38	3.77	1104
10	nonanal 壬醛	10.74	1.93	—	1106
11	phenylethyl alcohol 苯乙醇	10.95	2.40	2.51	1111
12	2,6,6-trimethyl-2-cyclohexene-1,4-dione 2,6,6-三甲基-2-环己烯-1,4-二酮	12.28	0.71	—	1142
13	benzeneacetic acid, methyl ester 苯乙酸甲酯	13.58	—	1.24	1171
14	p-menth-1-en-8-ol 松油醇	14.34	1.26	—	1189
15	2,6,6-trimethyl-1,3-cyclohexadiene-1-carboxaldehyde 2,6,6-三甲基-1,3-环己二烯基-1-甲酯	14.41	—	0.69	1191
16	1-methoxy-4-(1-propenyl)-benzene 茴香脑	18.19	2.71	1.67	1275
17	2,6,10,10-tetramethyl-1-oxa-spiro ^[4.3] dec-6-ene 2,6,10,10-四甲基-1-氧杂螺 ^[4.3] -6-癸烯	18.48	—	0.67	1281
18	2-methoxy-4-vinylphenol 2-甲氧基-4-乙烯基苯酚	19.19	0.76	—	1297
19	eugenol 丁香酚	20.95	0.87	—	1336
20	(<i>E</i>)-1-(2,6,6-trimethyl-1,3-cyclohexadien-1-yl)-2-buten-1-one (<i>E</i>)-1-(2,6,6-三甲基-1,3-环己二烯-1-基)-2-丁基-1-酮	22.02	1.05	—	1360
21	3-phenyl-2-propenoic acid, methyl ester 肉桂酸甲酯	22.29	—	1.03	1366
22	tetradecane 十四烷	23.25	3.55	2.04	1388

23	(<i>E</i>)-6,10-dimethyl-5,9-undecadien-2-one (<i>E</i>)-6,10-二甲基-5,9-十一二烯-2-酮	25.07	13.96	7.94	1427
24	4-methyl-pentadecane 4-甲基十五烷	25.69	1.54	0.81	1440
25	4-(2,6,6-trimethylcyclohexa-1,3-dienyl) but-3-en-2-one 4-(2,6,6-三甲基-1,3-环己二烯)-3-丁烯-2-酮	26.01	1.91	-	1447
26	(<i>E</i>)-4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl) -3-buten-2-one (<i>E</i>)-4-(2,6,6-三甲基-1-环己烯-1-基)-3-丁烯-2-酮	26.09	1.82	2.62	1448
27	4-(2,2,6-trimethyl-7-oxabicyclo ^[4.1.1] hept-1-yl) -3-buten-2-one 4-(2,2,6-三甲基-7-氧杂双环 ^[4.1.1] 庚烯-1-基)-3-丁烯-2-酮	26.23	0.66	1.00	1451
28	pentadecane 十五烷	27.54	8.25	3.01	1497
29	5,6,7,7a-tetrahydro-4,4,7a-trimethyl-2(4H)-benzofuranone 二氢猕猴桃内酯	27.94	3.85	4.37	1502
30	dodecanoic acid, methyl ester 十二酸甲酯	28.77	0.69	0.98	1505
31	2-methyl-pentadecane 2-甲基十五烷	30.95	0.90	-	1558
32	hexadecane 十六烷	32.72	5.41	1.55	1601
33	5-methyl-2-undecene 5-甲基-2-十一烯	34.68	0.66	-	1658
34	heptadecane 十七烷	36.65	1.58	0.96	1717
35	12-methyl-tridecanoic acid, methyl ester 12-甲基十三酸甲酯	37.48	0.69	0.69	1743
36	octadecane 十八烷	39.90	0.61	-	1804
37	6,10,14-trimethyl-2-pentadecanone 6,10,14-三甲基-2-十五烷酮	41.05	4.94	2.92	1865
38	nonadecane 十九烷	42.74	0.73	-	1906
39	6,10,14-trimethyl-5,9,13-pentadecatrien-2-one 6,10,14-三甲基-5,9,13-十五三烯-2-酮	42.83	1.72	1.18	1929
40	hexadecanoic acid, methyl ester 棕榈酸甲酯	43.40	2.98	3.27	1951
41	n-hexadecanoic acid 棕榈酸	44.44	1.11	6.34	1990
42	eicosane 二十烷	45.33	1.11	0.50	2005
43	(<i>Z,Z</i>)-9,12-octadecadienoic acid, methyl ester 亚油酸甲酯	47.42	0.78	-	2110
44	(<i>Z,Z,Z</i>)-9,12,15-octadecatrienoic acid, methyl ester 亚麻酸甲酯	47.54	0.57	2.22	2115
45	heneicosane 二十一烷	47.73	0.75	1.02	2103
46	docosane 二十二烷	49.99	0.45	2.11	2202
	Total (%)		86.13	84.03	

通过 GC-MS 分析,从唐古拉特白刺茎中分离出 49 个化合物,鉴定了其中的 40 个(见表 1),已鉴定成分占总挥发性成分的 86.13%,其中含量较高的成分是: (*E*)-6,10-二甲基-5,9-十一二烯-2-酮(13.96%),十五烷(8.25%)和十六烷(5.41%)。

从西伯利亚白刺茎中分离出 47 个化合物,鉴定了其中的 33 个成分(见表 1),已鉴定成分占总挥发性成分的 84.03%,其中含量较高的是:乙酸(20.52%)、(*E*)-6,10-二甲基-5,9-十一二烯-2-酮(7.94%)和棕榈酸(6.34%)。

3.2 讨论

唐古拉特白刺和西伯利亚白刺叶均有清香气,分析其挥发性成分,发现其叶中含有特征性的二氢猕猴桃内酯。二氢猕猴桃内酯于上个世纪六十年代从猕猴桃属植物木天蓼中分离得到,具有典型的木

香、茶香和桃子香气的特征,广泛存在于烟叶、番茄、马铃薯、红茶等中,是重要的挥发性香气组分。在卷烟工业中,因其具有独特的香气而影响着卷烟的香气质量,并给卷烟提供独特的香气风格,而深受调香师的青睐^[8]。

二氢猕猴桃内酯在唐古拉特白刺和西伯利亚白刺叶中的含量分别为 3.85% 和 4.37%,表明二氢猕猴桃内酯是这两种白刺叶的主要的赋香成分。

采用固相微萃取技术从两种白刺叶中分离鉴定了 46 个化合物,其中 27 个(占中挥发性成分的 58.70%) 化合物是共有的,说明同属植物挥发性成分具有高度相似性;但也存在明显的不同: 烃类化合物在唐古拉特白刺叶(25.54%),远高于西伯利亚白刺叶(12.00%),并且以二十一烷为转折点,在此之前,各烃类化合物的在唐古拉特白刺叶中的含量均

高于西伯利亚白刺叶,在此之后,烃类化合物在前者中的含量低于后者。此外,乙酸仅存在于西伯利亚白刺叶中,且含量高达 20.00%,乙酸能否作为西伯利亚白刺特征性成分值得进一步的研究。

参考文献

- Bai MS(白明生), Li GQ(李国旗), Chen YY(陈彦云). Regional differences in the contents of active medicinal components in *Nitraria*. *J Northwest Forest Univ*(西北林学院学报), 2008, 23: 147-150.
- Ma QH(马启慧). Development and utilization of genus *Nitraria*. *Heilongjiang Agri Sci*(黑龙江农业科学), 2007, (5): 116-117.
- Han FL(韩凤兰), Chen YH(陈宇红). Development and utilization of salt-enduring genus *Nitraria*. *J Ningxia Agric Forest Sci Technol*(宁夏农林科技), 2001, (5): 15-16.
- Li SF(李双福), Zhang QC(张启昌), Zhang QC(张起超), et al. Research advance of genus *Nitraria*. *J Beihua Univ Nat Sci*(北华大学学报, 自科版), 2005, 6: 78-81.
- Wang JM(王金梅), Kang WY(康文艺), Xu QT(许启泰). Analysis of the volatile constituents of the buds and flowers of *Syringa oblata* Lindl. Henan by HS-SPME/GC/MS. *Nat Prod Res Dev*(天然产物研究与开发), 2008, 20: 1022-1026.
- Wang JM(王金梅), Xu QT(许启泰), Kang WY(康文艺). The volatile oil from different parts of *Lonicera japonica* Thunb. *Fine Chem*(精细化工), 2008, 25: 1075-1078.
- Kang WY(康文艺), Wang JM(王金梅), Ji ZQ(姬志强), et al. Analysis of the volatile constituents from *Jasminum nudiflorum* Lindl. by HS-SPME-GC-MS. *Nat Prod Res Dev*(天然产物研究与开发), 2009, 21: 84-86.
- Dan DM(但东明), Li QY(李庆延), He JX(贺继欣), et al. Synthesis of dihydroactinidiolide and effect on tobacco's aroma. *Flav Frag Cosmo*(香料香精化妆品), 2006, (4): 4-6.
- Ahn MR, Kumazawa S, Usui Y, et al. Antioxidant activity and constituents of propolis collected in various areas of China. *Food Chem*, 2007, 101: 1383-1392.
- Liu XF, Ardo S, Bunning M, et al. Total phenolic content and DPPH radical scavenging activity of lettuce (*Lactuca sativa* L.) grown in Colorado. *LWT*, 2007, 40: 552-557.
- Statue-Gracia MT, Heionen M, Frankel EN. Antioxidant activity of anthocyanin in LDL and lecithin liposome systems. *J Agric Food Chem*, 1997, 5: 3362-3367.
- Koru O, Toksoy F, Acikel CH, et al. In vitro antimicrobial activity of propolis samples from different geographical origins against certain oral pathogens. *Anaerobe*, 2007, 13: 140-145.
- Grange JM, Davey RW. Antibacterial properties of propolis (bee glue). *J R Soc Med*, 1990, 83: 159-160.
- Gong Mi(龚蜜), Xu BL(徐冰璐). Study on the inhibitory effect of the dark comb water extracts from Chinese honeybee and Italian honeybee hives on *Staphylococcus aureus*. *Apicul China*(中国蜂业), 2008, 59: 11-12.
- Wu GD(吴国栋), Shi JM(施建民), Yu YY(俞永裕), et al. Effects of extracts of honeycomb on chicken's daily weight gain and survival rate. *Guide Chin Poultry*(中国禽业导刊), 1994, 10: 26.
- Wu DQ(吴德全), Chen M(陈明), Huang YN(黄跃南), et al. Effect of *Nidus Vespae* on lymphocyte blatisation in mixed culture system of lymphocyte and pancreatic islet. *Chin J Bases Clin General Surg*(中国普外基础与临床杂志), 2007, 14: 168-170.
- Wang CD, Chen P, Jin HJ, et al. *Nidus vespae* protein inhibiting proliferation of HepG2 hepatoma cells through extracellular signal-regulated kinase signaling pathways and inducing G1 cell cycle arrest. *Acta Biochim Biophys Sin*, 2008, 40: 970-978.
- Liu SC, Lin JT, Wang CK, et al. Antioxidant properties of various solvent extracts from lychee (*Litchi chinensis* Sonn.) flowers. *Food Chem*, 2009, 114: 577-581.
- GB/T 8313-2008, Determination of total polyphenols and catechins content in tea.
- Mutai C, Bii C, Vagias C, et al. Antimicrobial activity of *Aca-cia mellifera* extracts and lupane triterpenes. *J Ethnopharmacol*, 2009, 123: 143-148.
- Mohamed AM, Ali AM, Molham AH, et al. Antioxidant activities and total phenolics of different types of honey. *Nutr Res*, 2002, 22: 1041-1047.

(上接第 729 页)